

Д. А. Светличный, Н. С. Федик

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОНФОРМАЦИИ 8-(ГИДРОКСИ)-2-(2-(ПИРИДИН-4-ИЛ)ВИНИЛ)КИНОЛИНА МЕТОДАМИ КОРРЕЛЯЦИОННОЙ ЯМР СПЕКТРОСКОПИИ\*

Южный федеральный университет, 344006, Российская Федерация, Ростов-на-Дону, ул. Большая Садовая, 105

Конденсация 8-гидроксикинальдина с пиридин-4-карбальдегидом в уксусном ангидриде по Кнёвенагелю может приводить к образованию различных форм стирильных производных. Методами двумерной NOESY H-H и J-разрешённой спектроскопии и газофазными квантово-химическими DFT расчётами изучен 2-(2-(пиридин-4-ил)винил)хинолин-8-ол, полученный в разных условиях. Установлено, что при конденсации в условиях облучения светом образуется *цис*-форма, в то же время в реакции, проходящей без дополнительного облучения, образуется *транс*-изомер. *Транс*-изомер образуется и при обработке облучённой реакционной массы соляной кислотой. Расчёты показали, что из четырёх возможных существуют только две пространственные формы продуктов, каждая из которых является смесью двух поворотных конформеров. В NOESY спектрах каждого из изомеров отмечаются кросс-пики, характерные для суперпозиции пары конфигураций. Показано, что переход менее стабильной *цис*-формы в *транс*- также протекает под действием света, но с большей длиной волны. Библиогр. 18 назв. Ил. 3. Табл. 1.

**Ключевые слова:** 8-гидроксикинолин, конденсация Кнёвенагеля, DFT-расчёты, *цис*-, *транс*-изомерия.

D. A. Svetlichnyy, N. S. Fedik

## SYNTHESIS AND STUDY OF CONFORMATION OF 8-HYDROXY-2-(2-(PYRIDIN-4-YL)VINYL)QUINOLINE BY NMR SPECTROSCOPY CORRELATION

Southern Federal University, 105, ul. Bolshaya Sadovaya, Rostov-on-Don, 344006, Russian Federation

Reaction between 8-hydroxyquinaldine and 4-pyridincarboxaldehyde in acetic anhydride medium via Knoevenagel condensation can lead to the formation of different forms of styryl derivatives. 2-(2-(pyridine-4-yl)vinyl)quinolin-8-ol which received under different conditions has been studied with the help of two-dimensional NOESY H-H and J-resolved spectroscopy and gas-phase quantum chemical DFT-calculation methods. It has been found out that induction by light causes the formation of *cis*-form. At the same time *trans*-isomer is formed during the reaction conducted without any additional irradiation. *Trans*-isomer is formed due to the hydrochloride acid treatment of the reaction mixture. Calculations have shown that only two spatial forms, each of which is a mix of rotational conformers are possible out of two products configuration. In the spectra of each of the isomers cross-peaks are observed which are typical for the superposition of the configuration pair. It was shown that the transformation of a less stable form *cis*-isomer into *trans*-isomer also occurs when affected by light but with a longer wavelength. Refs 18. Figs 3. Table 1.

**Keywords:** 8-hydroxyquinaldine, Knoevenagel condensation, DFT-calculations, *cis*-, *trans*-isomer.

\* По материалам 12-й Зимней молодёжной школы-конференции «Магнитный резонанс и его приложения. Spinus-2015», 15–21 ноября 2015 г., СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия, URL: <http://nmr.phys.spbu.ru/spinus>.

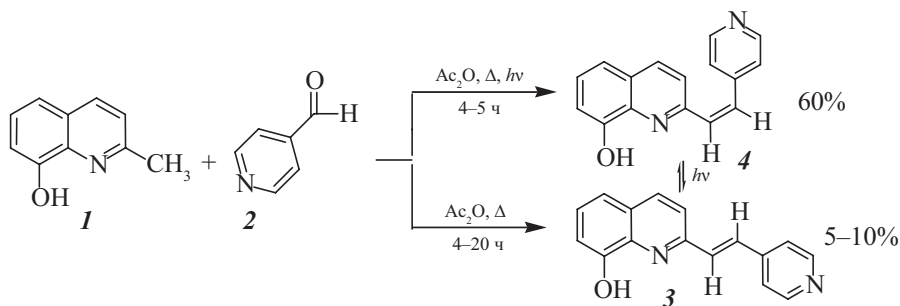
Школа-конференция проведена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 15-32-10480) и ООО «Брукер».

Работа выполнена в рамках проектной части государственного задания Министерства образования и науки РФ (№ 4.129.2014/К).

© Санкт-Петербургский государственный университет, 2016

**Введение.** 8-Гидроксихинолин и его производные являются универсальными лигандами с широким спектром использования [1]. Многие 8-гидроксихинолиновые производные широко используются в качестве светоизлучающих и электропроводящих материалов при конструировании органических светоизлучающих диодов (OLEDs — organic light emitting diodes) [2]. 8-Гидроксихинолин слабо флуоресцирует из-за фотоинициированного внутримолекулярного переноса протона в возбуждённом состоянии ESIPТ-процесса (excited-state intramolecular proton transfer) [3–5], а связывание его с металлами или образование эфиров по гидроксильной группе блокирует данный перенос, восстанавливая флуоресценцию [6, 7]. Поскольку электронные  $\pi$ - $\pi^*$ -переходы в 8-гидроксихинолине и в его металлокомплексах существенно зависят от электронных характеристик заместителей в хинолиновом кольце, то с помощью химической модификации лиганда можно осуществлять тонкое регулирование оптических параметров, а также электронных и дырочных транспортных свойств этих соединений. Кроме того, введение заместителей в этот лиганд, например стирильных групп, способствует увеличению термической стабильности его металлокомплексов и повышению их растворимости в органических средах [8, 9].

Схема 1



**Обсуждение результатов.** С целью расширения круга подобных соединений и изучения их спектрально-люминесцентных свойств реакцией конденсации 8-замещённых 2-метилхинолинов **1** с пиридин-4 карбальдегидом **2** в уксусном ангидриде получена новая лигандная система. Ранее в нашей лаборатории было доказано, что такие лигандные системы обладают высоким квантовым выходом флуоресценции и хорошей растворимостью в органических средах, что делает их перспективными люминофорами для OLEDs. Конденсация проводилась кипячением в течение 4–20 ч и приводила к желаемому продукту **3** (схема 1). Однако было установлено, что при освещении реакционной смеси солнечным светом или лампой накаливания мощностью 500 Вт значительно увеличивалась скорость реакции, а также повышались выходы целевого продукта. Кроме того, из реакционной смеси, полученной с облучением, были выделены два продукта, ПМР спектры которых соответствовали целевому соединению. Следует отметить, что образование формы **4** в значительных количествах происходило только при обработке реакционной смеси раствором серной кислоты, обработка же реакционной смеси раствором соляной кислоты значительно уменьшала выход соединения **4** и основным в этом случае получалось соединение **3**.

Интересно, что длины волн поглощения и флуоресценции обоих продуктов различались, это могло указывать на отличия в конформации стирильного заместителя. Так, для предполагаемого соединения **3** длина волн флуоресценции  $\lambda_{(\text{max})}^{\text{фл}} = 438$  нм, в то время как для соединения **4** — 504 нм.

Для установления строения полученные продукты были исследованы методами ИК, УФ, а также ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , COSY, NOESY, HMQC, HMBC и J-RES. В спектре ЯМР NOESY стирилхинолина **3** имеются кросс-пики протонов винильной группы при хинолиновом кольце и протона Н-3 хинолинового кольца при 7,66–7,34 м. д., а также кросс-пики обоих винильных протонов с протонами Н-3' и Н-5' пиридинового фрагмента. Таким образом, в NOESY спектре отмечаются межпротонные взаимодействия, характерные для *транс*-формы соединения **3**, и дополнительный кросс-пик протонов Н-3/Н-1<sub>vinyl</sub>, нехарактерный для данной структуры (рис. 1).

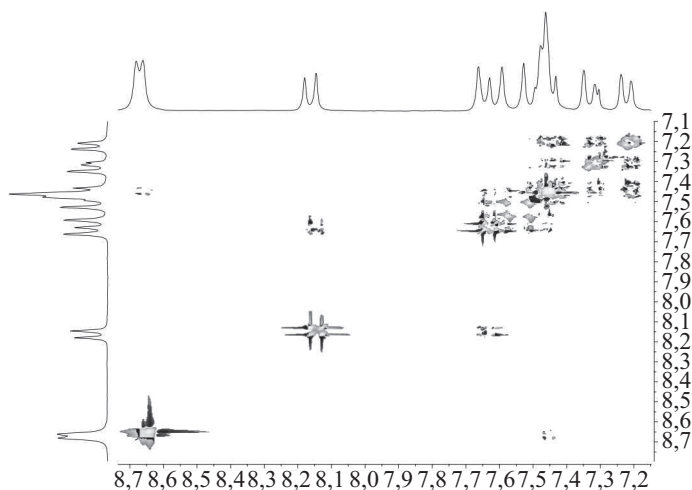


Рис. 1. NOESY спектр соединения **3**:  
растворитель —  $\text{CDCl}_3$

В  $J$ -разрешённом  $^1\text{H}$  спектре соединения **3** при 7,44 и 7,61 м. д. зарегистрированы сигналы протонов винильной группы с  $J = 16,3$  Гц (рис. 2), что указывает на их *транс*-конфигурацию и согласуется с данными работы [10]. В спектрах поглощения этих соединений максимумы длинноволновых полос, обусловленные электронными  $\pi\text{-}\pi^*$  переходами, лежат в пределах 323–375 нм. В этом случае для соединения **3** и его 8-замещённых производных наблюдается небольшой bathochromic shift наиболее длинноволновой полосы (на 4–7 нм) при переходе к более полярным растворителям.

В то же время в  $J$ -разрешённом  $^1\text{H}$  спектре соединения **4** сигналы протонов винильной группы зарегистрированы при 7,46 и 7,59 м. д., когда константа спин-спиновой взаимодействия составила  $J = 7,0$  Гц (рис. 3). Таким образом,  $J$ -разрешённая спектроскопия ЯМР показала различие соединений **3** и **4**, но не дала однозначного ответа на вопрос, в какой форме существует производное **4**.

Самопроизвольный переход формы **4** в форму **3** был зарегистрирован при выдерживании хлороформного раствора образца на свету в течение двух недель, что может быть обусловлено выигрышем в энергии стабилизации *транс*-формы и, как следствие, её большей термодинамической и кинетической устойчивостью. Обратный переход зафиксирован при облучении хлороформного раствора синим светом с длиной волны 440–480 нм мощностью 20 Вт в течение 4 ч.

**Квантово-химические расчёты.** Для объяснения полученных результатов выполнены квантово-химические DFT-расчёты 2-(2-(пиридин-4-ил)винил)хинолин-8-олов. По полученным данным, 2-(2-(пиридин-4-ил)винил)хинолин-8-ол является

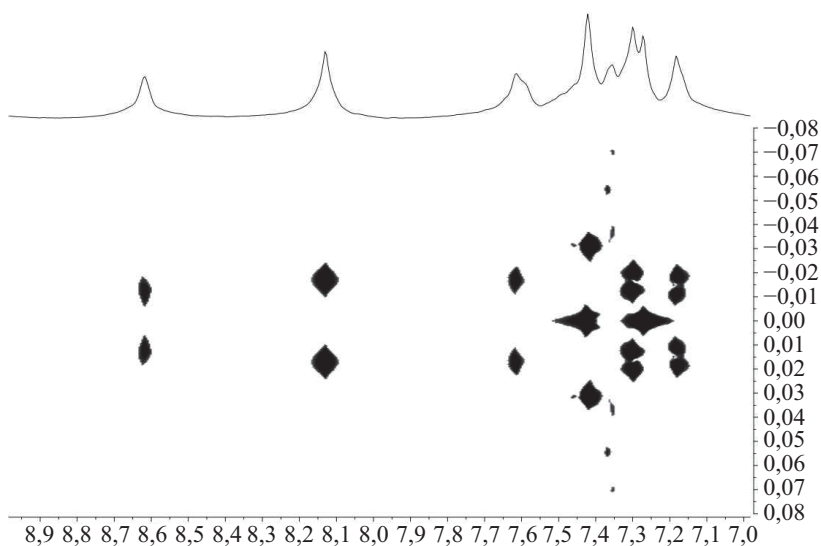


Рис. 2.  $J$ -разрешённые спектры соединения **4**:  
растворитель —  $\text{CDCl}_3$

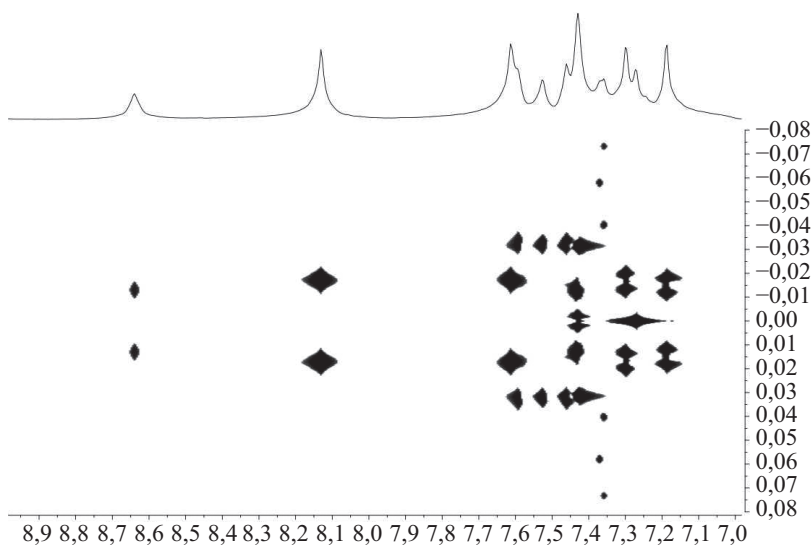
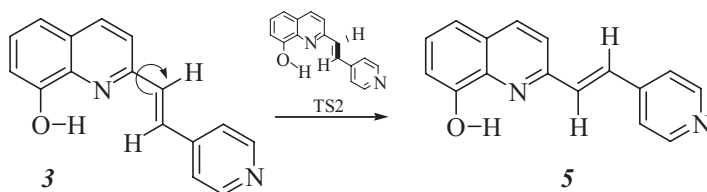


Рис. 3.  $J$ -разрешённые спектры соединения **3**:  
растворитель —  $\text{CDCl}_3$

стереохимически нежёстким соединением, что обусловлено значительной альтернативой связей при винильном фрагменте. Так, длина формально одинарных связей 1,463–1,466 Å для формы **3** и 1,474 Å для формы **4**, в то же время длина формально двойной связи составляет 1,344–1,345 Å для обеих форм. Это означает, что соединение **3** может существовать в виде нескольких изомеров или конформеров, в первую очередь полученных за счёт вращения относительно одинарных связей. Вращение пиридинового фрагмента вокруг одинарной связи достаточно свободное и происходит через TS1 с барьером 4,5 ккал/моль, приводя к вырожденному конформеру **5** (схема 2).

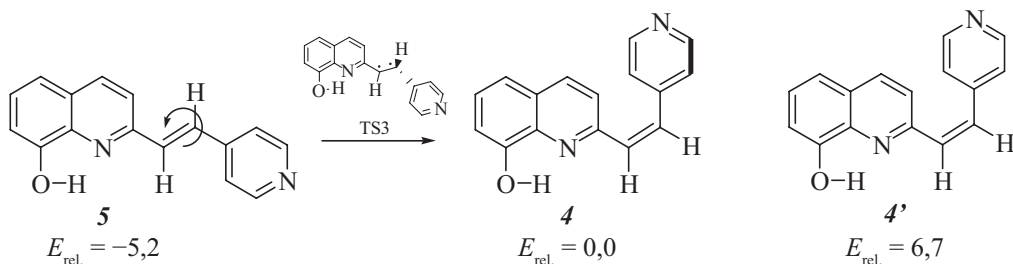


В то же время вращение относительно хинолинового фрагмента одинарной связи приводит к переходу изомера **3** в конформер **5** через переходное состояние TS2 и требует также незначительных затрат энергии — 6,3 ккал/моль (таблица). Удивительным оказывается тот факт, что энергетически формы **3** и **5** эквивалентны. Это однозначно говорит, что данные конформеры существуют в смеси одновременно.

**Полные ( $E$ ), относительные ( $E_{\text{rel}}$ ) и относительные с учётом поправок ZPE ( $(E + \text{ZPE})_{\text{rel}}$ ) энергии стационарных точек ППЭ вращения вокруг связей винильного фрагмента 2-(2-(пиридин-4-ил)винил)хинолин-8-ола**

Система	$E$ , а. е.	$E_{\text{rel}}$ , ккал/моль	$(E + \text{ZPE})_{\text{rel}}$ , ккал/моль
<b>3</b>	-801,86636	0,0	0,0
TS1	-801,85918	4,5	4,3
TS2	-801,85626	6,3	6,1
<b>5</b>	-801,86636	0,0	0,1
TS3	-801,7321	64,7	62,4
<b>4</b>	-801,85801	5,2	5,5
<b>4'</b>	-801,8739	11,9	12,2
TS4	76662	62,6	60,3
<b>6</b>	-801,85691	5,9	6,2
<b>6'</b>	-801,85256	11,9	8,8

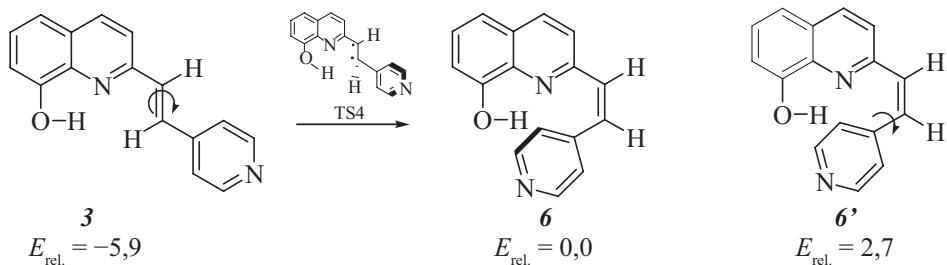
Перестройка *транс*-формы **5** в *цис*-форму **4** требует затраты 64,7 ккал/моль, так как происходит за счёт вращения относительно кратной связи винильного фрагмента. Такая ротация становится возможной при возбуждении системы светом с длиной волны порядка 442 нм. Тем не менее стоит ожидать, что при длительном хранении изомер **4** будет релаксировать на свету в более стабильный *транс*-изомер **5**. Геометрия соединения **4**, полученная пошаговым градиентным спуском из переходного состояния TS3, не является плоской. Существование плоского конформера **4'** с симметричным расположением протонов, по данным расчётов, невозможно, так как он отвечает седловой точке второго порядка, в то же время плоская форма со скошенным расположением протонов относительно кратной связи является переходным состоянием, лежащим на 4,7 ккал/моль выше формы **4** (схема 3).



Вращение относительно кратной связи в конформере **3** приводит через переходное состояние TS4 к образованию неплоской *цис*-формы **6**, при этом энергия активации процесса составляет 62,6 ккал/моль. В термических условиях такой процесс не реализуем, однако возможен в фотохимических условиях при возбуждении квантами света с длиной волны 457 нм. Планарный конформер **6'** не является минимумом на ППЭ и отвечает переходному состоянию, приводящему к вращению винил-пиридинового фрагмента относительно хинолиновой системы с барьером 2,7 ккал/моль (схема 4). Вращения хинолиновой части относительно одинарной связи винильного фрагмента в *цис*-формах происходит через несколько переходных состояний с максимальным барьером 6,7 ккал/моль. Таким образом, по расчётам, 2-(2-(пиридин-4-ил)винил)хинолин-8-ол в *цис*-форме существует в виде двух неплоских конформаций **4** и **6**.

На основании данных двумерной спектроскопии ЯМР и квантово-химических расчётов можно утверждать, что 2-(2-(пиридин-4-ил)винил)хинолин-8-ол существует в виде двух изомеров, которые представлены в свою очередь парами конформеров со свободным вращением вокруг одинарных связей вокруг винильного фрагмента. В фотохимических условиях при облучении светом с длиной волны 440–457 нм возможно образование *цис*-изомера, в то же время конденсация по Кнёвенагелю, проходящая без дополнительного облучения светом, приводит к *транс*-изомерам. При длительном выдерживании *цис*-2-(2-(пиридин-4-ил)винил)хинолин-8-ола в растворах на свету возможен переход в *транс*-форму.

Схема 4



**Экспериментальная часть.** ИК-спектры снимались на спектрометре Varian Excalibur 3100 FT-IR в тонком слое, спектры ЯМР  $^1\text{H}$  (250,13 МГц),  $^{13}\text{C}$  (62,90 МГц) — на приборе Bruker DPX-250. Отнесение сигналов в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  проводилось на основании характеристических значений их химсдвигов, а также с использованием 2D-методик COSY, NOESY, HMQC и HMBC. Температуры плавления определены в стеклянных капиллярах на приборе ПТП. Для колоночной хроматографии использован силикагель Merck Silicagel 60 (70–230 мкм). Синтез 2-(2-(пиридин-4-ил)винил)хинолин-8-олов осуществлялся из коммерчески доступных 8-гидроксихинальдина и пиридин-4-карбальдегида (Lancaster).

**Транс-2-[2-(пиридин-4-ил)винил]хинолин-8-ол (**3**).** Смесь 0,32 г (0,002 моль) 8-гидрокси-2-метилхинолина (**1**) и 0,21 г (0,002 моль) пиридин-4-карбальдегида (**2**) в 15 мл свежеперегнанного уксусного ангидрида кипятили в течение 4–15 ч. Уксусный ангидрид отгоняли в вакууме, остаток обрабатывали 3 мл концентрированной соляной кислоты и кипятили смесь в течение 20 мин. Затем её охлаждали до комнатной температуры, нейтрализовывали насыщенным раствором бикарбоната натрия до нейтральной реакции и отфильтровывали выпавший осадок, который пропускали через колонку с силикагелем (элюент —  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), собирая фракцию с  $R_f = 0,6$ . После отгонки растворителя продукт перекристаллизовывали из пропан-2-ола (2 × 15 мл). Выход 0,31 г

(62%), светло-жёлтые кристаллы, т. пл. 162–163°C. ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 708, 770, 838, 960 (*транс*-CH=CH), 1137, 1156, 1178, 1187, 1231 (C–OH), 1270, 1422, 1434, 1507, 1571, 1599, 1608, 3317 (O–H). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 7,17 d (1H, H7,  $J = 7,5$  Гц), 7,28 d (1H, H5,  $J = 8,1$  Гц), 7,42 d (2H, H3',5',  $J = 5,1$  Гц), 7,44 dd (1H, H6,  $J_1 = 7,5$  Гц,  $J_2 = 8,1$  Гц), 7,44 d (1H, CH=,  $J = 16,3$  Гц), 7,61 d (1H, CH=,  $J = 16,3$  Гц), 7,61 d (1H, H3,  $J = 8,1$  Гц), 8,13 d (1H, H4,  $J = 8,1$  Гц), 8,27 s (1H, OH), 8,62 d (2H, H2',6',  $J = 5,1$  Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  С, м. д.: 110,90 (C7), 118,15 (C5), 120,97 (C3), 121,73 (2C, C3',5'), 128,26 (C10), 128,41 (CH=), 131,79 (C6), 132,81 (CH=), 137,14 (C4), 138,49 (C9), 144,05 (C4'), 150,80 (2C, C2',6'), 152,64 (C2), 152,74 (C8). Найдено, %: С 77,62; Н 4,50; N 11,03.  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ . Вычислено, %: С 77,40; Н 4,87; N 11,28.

**Цис-2-[2-(пиридин-4-ил)винил]хинолин-8-ол (4).** Смесь 0,32 г (2 ммоль) 8-гидрокси-2-метилхинолина (1) растворяли в 15 мл свежеперегнанного уксусного ангидрида и добавляли в реакционную смесь 0,21 г (2 ммоль) пиридин-4-карбальдегида (2). Смесь кипятили в течение 4–5 ч при интенсивном облучении светом лампы накаливания мощностью 500 Вт, после чего охлаждали и упаривали под вакуумом. К остатку добавляли 2–3 мл 20% серной кислоты и кипятили смесь в течение 15 мин. Затем аккуратно нейтрализовывали смесь насыщенным раствором бикарбоната натрия до нейтральной реакции и упаривали под вакуумом. Хроматографическое разделение на силикагеле (элюент —  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Выделяли вторую фракцию,  $R_f = 0,5$ . Перекристаллизация из пропан-2-ола. Выход: 300 мг (60%). Светло-жёлтые кристаллы, т. пл. 148–149°C. ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 667, 679, 691, 729 (*цис*-CH=CH), 1123, 1135, 1179, 1181, 1232 (C–OH), 1276, 1420, 1434, 1507, 1570, 1600, 1609, 3321 (O–H). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 7,19 d (1H, H7,  $J = 7,5$  Гц), 7,28 d (1H, H5,  $J = 8,1$  Гц), 7,51 d (2H, H3',5',  $J = 5,1$  Гц), 7,44 dd (1H, H6,  $J_1 = 7,5$  Гц,  $J_2 = 8,1$  Гц), 7,46 d (1H, CH=,  $J = 7,0$  Гц), 7,59 d (1H, CH=,  $J = 7,0$  Гц), 7,53 d (1H, H3,  $J = 8,1$  Гц), 7,95 d (1H, H4,  $J = 8,1$  Гц), 8,27 s (1H, OH), 8,65 d (2H, H2',6',  $J = 5,1$  Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  С, м. д.: 110,92 (C7), 118,15 (C5), 119,81 (C3), 122,18 (2C, C3',5'), 128,26 (C10), 130,21 (CH=), 131,79 (C6), 133,12 (CH=), 137,13 (C4), 138,49 (C9), 144,09 (C4'), 149,15 (2C, C2',6'), 153,52 (C2), 152,74 (C8). Найдено, %: С 77,62; Н 4,50; N 11,03.  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ . Вычислено, %: С 77,40; Н 4,87; N 11,28.

**Методика расчётов.** DFT-расчёты проводились в трипл-зета базисе 6-311++G\*\* неограниченным методом с использованием функционала UB3LYP [11–13]. Этот базис хорошо зарекомендовал себя для надёжного воспроизведения экспериментальных значений колебательных частот и геометрий хинолиновых систем [14]. Полная оптимизация геометрии молекулярных структур, отвечающих стационарным точкам на поверхности потенциальной энергии, проводилась до величины градиента  $10^{-7}$  Хартри/Бор в программном комплексе Gaussian-03 [15] на кластере Silver НИИ физической и органической химии ЮФУ. Природа стационарных точек устанавливалась на основании расчёта частот нормальных колебаний (матрицы Гессе) [16]. Барьеры вращения относительно одинарных связей были получены сканированием ППЭ вдоль изменения угла  $\phi$ , характеризующего отклонение вращаемого фрагмента относительно плоскости системы. Для поиска переходных состояний были использованы методы линейного и квадратичного синхронных транзитов [17, 18].

## Литература

1. Jiang P., Guo Z. Fluorescent detection of zinc in biological systems: recent development on the design of chemosensors and biosensors // Coord. Chem. Rev. 2004. Vol. 248. P. 205–229.



2. Михайлов И. Е., Душенко Г. А., Стариков Д. А. и др. Молекулярный дизайн электролюминесцентных материалов для органических светоизлучающих диодов (OLEDs) // Вестн. ЮНЦ. 2010. Т. 6, № 4. С. 32–45.
3. Bardez E., Devol I., Larrey B. et al. Excited-state processes in 8-hydroxyquinoline: photoinduced tautomerization and solvation effects // J. Phys. Chem. (B). 1997. Vol. 101, N 39. P. 7786–7793.
4. Сердюк О. В., Евсеев И. В., Душенко Г. А. и др. Синтез, строение и люминесцентные свойства 2-(2-(антрил-9)винил)хинолинов // Журн. орган. химии. 2012. Т. 48, № 1. С. 83–87.
5. Белдовская А. Д., Душенко Г. А., Викришчук Н. И. и др. Синтез, строение и спектрально-люминесцентные свойства новых производных 1,2,4-триазола с бензотиазольным фрагментом // Журн. общей химии. 2013. Т. 83, № 11. С. 1882–1891.
6. Белдовская А. Д., Душенко Г. А., Викришчук Н. И. и др. 2-(2'-Гидроксифенил)-5-(4"-нонилфенил)-1,3,4-оксадиапол и его комплекс с бериллием // Журн. общей химии. 2014. Т. 84, № 1. С. 164–166.
7. Белдовская А. Д., Душенко Г. А., Викришчук Н. И. и др. Синтез и спектрально-люминесцентные свойства бензильных производных 2,5-диарил-1,3,4-оксадиаполя // Журн. орган. химии. 2013. Т. 49, № 12. С. 1876–1878.
8. Barberis V. P., Mikroyannidis J. A. Synthesis and optical properties of aluminum and zinc quinolates through styryl substituent in 2-position // Synthetic Metals. 2006. Vol. 156. P. 865–871.
9. Михайлов И. Е., Колодина А. А., Душенко Г. А. и др. Синтез и строение новой полидентатной 8-гидроксихинолиновой лигандной системы с 1,3-трополоновым фрагментом во втором положении хинолинового кольца // Химия гетероцикл. соед. 2014. Т. 50, № 6. С. 897–907.
10. Носова Э. В., Липунова Г. Н., Ступина Т. В. и др. Синтез, строение и фотолюминесцентные свойства комплексов цинка(II) с 2-стирилпроизводными 8-гидроксихинолина // Журн. общей химии. 2014. Т. 84, № 9. С. 1534–1539.
11. Becke A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior // Phys. Rev. (A). 1988. Vol. 38. P. 3098–3100.
12. Becke A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // J. Chem. Phys. 1993. Vol. 98. P. 5648–5652.
13. Lee C., Yang W., Parr R. G. Development of the Colle–Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // Phys. Rev. (B). 1988. Vol. 37. P. 785–789.
14. Sangeetha C. C., Madivanane R., Pouchaname V. The vibrational spectroscopic (FT-IR & FTR) study and HOMO & LUMO analysis of 6-methyl quinoline using DFT studies // Arch. Phys. Res. 2013. Vol. 4, N 3. P. 67–77.
15. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B. et al. Gaussian 03. Wallingford CT: Gaussian Inc., 2004.
16. Schlegel H. B. Estimating the Hessian for gradient-type geometry optimizations // Theor. Chim. Acta. 1984. Vol. 66. P. 333–340.
17. Peng C., Schlegel H. B. Combining synchronous transit and quasi-Newton methods for finding transition states // Isr. J. Chem. 1993. Vol. 33. P. 449–454.
18. Peng C., Ayala P. Y., Schlegel H. B. et al. Using redundant internal coordinates to optimize equilibrium geometries and transition states // J. Comp. Chem. 1996. Vol. 17. P. 49–56.

## References

1. Jiang P., Guo Z. Fluorescent detection of zinc in biological systems: recent development on the design of chemosensors and biosensors. *Coord. Chem. Rev.*, 2004, vol. 248, pp. 205–229.
2. Mikhailov I. E., Dushenko G. A., Starikov D. A. et al. Molekuliarnyi dizain elektroluminestentnykh materialov dlia organicheskikh svetoizluchaiushchikh diodov (OLEDs) [Molecular design of electroluminescent materials for organic light-emitting diodes (OLEDs)]. *Vestn. IuNTs*, 2010, vol. 6, no 4, pp. 32–45. (In Russian)
3. Bardez E., Devol I., Larrey B. et al. Excited-state processes in 8-hydroxyquinoline: photoinduced tautomerization and solvation effects. *J. Phys. Chem. (B)*, 1997, vol. 101, no 39, pp. 7786–7793.
4. Serdiuk O. V., Evseenko I. V., Dushenko G. A. et al. Sintez, stroenie i luminestentnye svoystva 2-(2-(antril-9)vinil) khinolinov [Synthesis, structure and luminescent properties 2-(2-(antril-9)vinyl)quinolines]. *Zhurn. organ. khimii. [Rus. J. Organ. Chem.]*, 2012, vol. 48, no 1, pp. 83–87. (In Russian)
5. Beldovskaya A. D., Dushenko G. A., Vikrishchuk N. I. et al. Sintez, stroenie i spektral'no-luminestentnye svoystva novykh proizvodnykh 1,2,4-triazola s benzotiazol'nym fragmentom [Synthesis, structure and spectral and luminescent properties of new derivatives of 1,2,4 triazoles with a benzothiazole fragment]. *Zhurn. obshchei khimii. [Rus. J. Gen. Chem.]*, 2013, vol. 83, no 11, pp. 1882–1891. (In Russian)
6. Beldovskaya A. D., Dushenko G. A., Vikrishchuk N. I. et al. 2-(2'-gidroksifenil)-5-(4"-nonilfenil)-1,3,4-oksadiazol i ego kompleks s berilliem [2-(2'-Hydroxyphenyl)-5-(4"-nonylphenyl)-1,3,4-oxadiazole and its com-



plex with beryllium]. *Zhurn. obshchei khimii*. [Rus. J. Gen. Chem.], 2014, vol. 84, no 1, pp. 164–166. (In Russian)

7. Beldovskaia A. D., Dushenko G. A., Vikrishchuk N. I. et al. Sintez i spektral'no-luminestsentnye svoistva benzoil'nykh proizvodnykh 2,5-diaril-1,3,4-oksadiazola [Synthesis and spectral and luminescent properties of benzoil derivatives 2,5-diaryl-1,3,4-oksadiazola]. *Zhurn. organ. khimii*. [Rus. J. Organ. Chem.], 2013, vol. 49, no 12, pp. 1876–1878. (In Russian)

8. Barberis V. P., Mikroyannidis J. A. Synthesis and optical properties of aluminum and zinc quinolates through styryl substituent in 2-position. *Synthetic Metals*, 2006, vol. 156, pp. 865–871.

9. Mikhailov I. E., Kolodina A. A., Dushenko G. A. et al. Sintez i stroenie novoi polidentatnoi 8-gidroksikhinolinovoi ligandnoi sistemy s 1,3-tropolonovym fragmentom vo vtorom polozhenii khinolinovogo kol'tsa [Synthesis and structure of new polidentatny 8-gidroksikhinolinovy ligandny system with a 1,3-tropolonovy fragment in the second provision of a hinolinovy ring]. *Khimiia geterotsikl. soed.* [Chemistry of Heterocyclic Compounds], 2014, vol. 50, no 6, pp. 897–907. (In Russian)

10. Nosova E. V., Lipunova G. N., Stupina T. V. et al. Sintez, stroenie i fotoluminestsentnye svoistva kompleksov tsinka (II) s 2-stirilproizvodnymi 8-gidroksikhinolina [Synthesis, structure and photoluminescent properties of complexes of zinc(II) about 2-styrylderivative of 8-hydroxyquinolines]. *Zhurn. obshchei khimii*. [Rus. J. Gen. Chem.], 2014, vol. 84, no 9, pp. 1534–1539. (In Russian)

11. Becke A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. (A)*, 1988, vol. 38, pp. 3098–3100.

12. Becke A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.*, 1993, vol. 98, pp. 5648–5652.

13. Lee C., Yang W., Parr R. G. Development of the Colle–Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. (B)*, 1988, vol. 37, pp. 785–789.

14. Sangeetha C. C., Madivanane R., Pouchaname V. The vibrational spectroscopic (FT-IR & FTR) study and HOMO & LUMO analysis of 6-methyl quinoline using DFT studies. *Arch. Phys. Res.*, 2013, vol. 4, no 3, pp. 67–77.

15. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B. et al. Gaussian 03. Wallingford CT, Gaussian Inc., 2004.

16. Schlegel H. B. Estimating the Hessian for gradient-type geometry optimizations. *Theor. Chim. Acta.*, 1984, vol. 66, pp. 333–340.

17. Peng C., Schlegel H. B. Combining synchronous transit and Quasi-Newton methods for finding transition states. *Isr. J. Chem.*, 1993, vol. 33, pp. 449–454.

18. Peng C., Ayala P. Y., Schlegel H. B. et al. Using redundant internal coordinates to optimize equilibrium geometries and transition states. *J. Comp. Chem.*, 1996, vol. 17, pp. 49–56.

Статья поступила в редакцию 30 ноября 2015 г.

#### Контактная информация

Светличный Дмитрий Александрович — аспирант; e-mail: dmitryydas@gmail.com

Федик Никита Сергеевич — студент; e-mail: fedik-nikita@yandex.ru

Svetlichnyy Dmitry Aleksandrovich — post-graduate student; e-mail: dmitryydas@gmail.com

Fedik Nikita Sergeevich — student; e-mail: fedik-nikita@yandex.ru